

**(54) SILICA WITH HIGH PURITY AND ITS PREPARATION**

(11) 61-48421 (A) (43) 10.3.1986 (19) JP  
 (21) Appl. No. 59-170368 (22) 17.8.1984  
 (71) NIPPON CHEM IND CO LTD:THE (72) HIROYUKI KASHIWASE(3)  
 (51) Int. Cl. C01B33/12

**PURPOSE:** To obtain silica having low radioactivity and extremely high purity being suitable as high performance electronic material by regulating content of Al in the preparation of silica from alkali silicate and acid by the wet process.

**CONSTITUTION:** High purity silica contg.  $\leq 3$ ppm Al is obtd. from alkali silicate and acid by the wet process by precipitating silica gel by adding aq. soln. of sodium silicate to  $\text{HNO}_3$  acidic soln., wherein the compsn. of the mother liquid of the reaction system after completion of the reaction for the precipitation of silica is regulated so that the compsn. expressed by the content of  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$  in  $\text{HNO}_3$ - $\text{NaNO}_3$ - $\text{H}_2\text{O}$  system is within a range between A and D in the table. By separating and recovering the precipitate, high purity silica having  $\leq 3$ ppm Al content is obtd., with high reproducibility. By the close relation to the regulation of Al content, the content of radioactive elements such as U, Th, etc. and Na also, are reduced to trace amt.

a

	$\text{HNO}_3$	$\text{NaNO}_3$
A	3	3
B	8	0
C	14	0
D	10.4	30

a: composition of each point (wt.%)

**(54) HIGH PURITY SILICA AND ITS PREPARATION**

(11) 61-48422 (A) (43) 10.3.1986 (19) JP  
 (21) Appl. No. 59-170369 (22) 17.8.1984  
 (71) NIPPON CHEM IND CO LTD:THE (72) HIROYUKI KASHIWASE(3)  
 (51) Int. Cl. C01B33/12

**PURPOSE:** To obtain granular silica having low radioactivity and extremely high purity being suitable as a material for high performance electronic equipments by regulating the largest particle size and contents of U, Th, Na, and Al as impurities.

**CONSTITUTION:** Granular silica having high purity having  $\leq 2$ mm largest particle size and contg.  $\leq 1$ ppb U,  $\leq 1$ ppb Th,  $\leq 10$ ppm Na, and  $\leq 3$ ppm Al as impurities is provided by allowing alkali silicate to react with  $\text{HNO}_3$  acidic soln., wherein granular silica gel coagulated to  $\leq 2$ mm largest particle size is precipitated by keeping the molar ratio of  $\text{HNO}_3/\text{M}_2\text{O}$  (M is Na or K) in the reaction system at  $\leq 3$ . The precipitated particles are separated and recovered. The product is suitable as a material for high purity silica glass, and stable supply to the use for high performance electronic material such as sealant or filler for high integrated IC requiring higher purity, is realized.

**(54) PREPARATION OF HYDROUS SILICIC ACID HAVING ELECTROCONDUCTIVITY**

(11) 61-48424 (A) (43) 10.3.1986 (19) JP  
 (21) Appl. No. 59-167763 (22) 13.8.1984  
 (71) TOKUYAMA SODA CO LTD (72) YOSHIKI KOGA  
 (51) Int. Cl. C01B33/141

**PURPOSE:** To obtain hydrous silicic acid having extremely good electroconductivity and being uncolored at high temp. by adding a tin compd. to alkali silicate soln. contg. an Sb compd.

**CONSTITUTION:** An Sb compd. is allowed to be contained previously in alkali silicate soln. It is supposed that the Sb forms a part of the silica linkages forming soln. of silica sol. Particularly, formation of the silica sol soln. is prompted by heating the alkali silicate soln. contg. an Sb compd. at ca. 60~90°C. When an Sn compd. is added to the silica sol soln.,  $\text{SnO}_2$  is formed and uniformly contained in the formed hydrous silicic acid to cause deposition. Since  $\text{SnO}_2$  and Sb are contained uniformly and firmly on the surface and in the inside of the hydrous silicic acid prepd. by this process, desired electroconductivity is exhibited stably, and coloration at high temp. is not caused.

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭61-48421

⑬ Int. Cl.

C 01 B 33/12

識別記号

庁内整理番号

6542-4G

⑭ 公開 昭和61年(1986)3月10日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全8頁)

⑮ 発明の名称 高純度シリカおよびその製法

⑯ 特 願 昭59-170368

⑰ 出 願 昭59(1984)8月17日

⑱ 発 明 者 柏 瀬 弘 之

東京都江東区亀戸9丁目15番1号 日本化学工業株式会社内

⑲ 発 明 者 佐 藤 源 一

東京都江東区亀戸9丁目15番1号 日本化学工業株式会社内

⑲ 発 明 者 木 ノ 瀬 豊

東京都江東区亀戸9丁目15番1号 日本化学工業株式会社内

⑲ 発 明 者 高 津 章 造

東京都江東区亀戸9丁目15番1号 日本化学工業株式会社内

⑳ 出 願 人 日本化学工業株式会社

㉑ 代 理 人 弁理士 曾我 道照

東京都江東区亀戸9丁目15番1号  
外3名

明 細 書

1 発明の名称

高純度シリカおよびその製法

2 特許請求の範囲

1 珪酸アルカリおよび酸との湿式法によるシリカであつて、アルミニウムが  $Al$  として  $J$  ppm 以下であることを特徴とする高純度シリカ。

2  $Na$  /  $O$  ppm 以下、 $U$  / ppm 以下および  $Th$  / ppm 以下である特許請求の範囲第1項記載の高純度シリカ。

3 珪酸ナトリウム水溶液と硝酸との反応によりシリカを生成させる方法において、硝酸酸性溶液中に珪酸ナトリウム溶液を添加反応させ、かつ反応系の母液組成を  $HNO_3-NaNO_3-H_2O$  系で表わした場合、反応終了時における母液組成が下記の点 A, B, C 及び D で囲まれた組成領域内となるようにシリカの沈殿を生成させ、次いで該沈殿を分離回収することを特徴とする高純度シリカの製法。

各点の組成 (重量%)

	$HNO_3$	$NaNO_3$
A	2	3
B	8	0
C	14	0
D	10.4	30

4 シリカの分離回収において、酸処理する特許請求の範囲第1項記載の高純度シリカの製法。

3 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は珪酸アルカリから造られる高純度シリカおよびその製法に関する。

更に詳しくは、IC 封止剤用樹脂の充填材、基板、電子材料や半導体製造装置用高純度シリカガラスの原料等の用途に適する低放射線で極めて高純度のシリカおよびその製造方法に関する。

従来の技術

近年、電子産業の急速な発展につれて電子材

料用や半導体製造用などに高純度のシリカが使用されるようになったが、製品の高純度化につれてシリカに対する高純度化への要望は一層強まっている。たとえば、LSI或は超LSIの封止剤用のエポキシ樹脂の充填剤として純度のよいシリカ粉末が使用されているが、ICの高性能化すなわち集積度の増大に伴って封止剤中のU(ウラン)やTh(トリウム)から放射される $\alpha$ -線に起因するICの誤動作すなわちソフトエラーの問題が重要視されるようになった。このトラブルを回避するためにはエポキシ樹脂組成物中に50~90%もの比率で配合される充填剤としてのシリカ中の $\alpha$ -放射線源となる放射性元素、特にUおよびThの低減が不可欠の要件となる。

従来、この種のエポキシ樹脂用充填剤のシリカとしてはU、Th等の放射性元素の含有率が低い良質の天然珪砂を化学的に処理したものや良質の天然水晶を溶融粉砕したものが主として使用されていたが、天然の珪砂や水晶中には酸

処理や精製処理を施した後でもUやThがそれぞれ数10~100ppb程度含まれており、このようなシリカはソフトエラーのために1 $\mu$ mキロビット以上の高集積度を対象とするICの封止剤用の充填剤には全く不適当となる。

天然の水晶の中にはU、Thの含有量の特に少いものも稀には産出するが、その入手は年々困難になりつつある。

一方、UやThが1ppb以下の極めて高純度のシリカの製法としては、特に精製した四塩化珪素やテトラエチルシリケート等のシリカ源を加水分解して焼成する方法や気相分解する方法があるが、いずれも原料自体が高価であるとともに腐食性や可燃性を有するため取扱いには特別な配慮を要し、極めて高価となる。

従来、珪酸アルカリをシリカ源として高純度のシリカを製造する方法としては、①珪酸アルカリ水溶液をイオン交換して酸性シリカゾルとし、これに塩類や界面活性剤を加えてシリカを沈殿状に析出させて回収する方法(特公昭36-

18315号、特公昭37-4304号)、②珪酸アルカリ水溶液をイオン交換してシリカゾルとし、これにアンモニアを加えてpHを調整した後、冷却凍結し、さらに加温融解してシリカを析出させて回収する方法(特公昭36-9415号)等が知られているが何れも析出するシリカ沈殿の含水率が80%以上にも達し、洗浄等が困難であつて、SiO<sub>2</sub>純度が99.3~99.9%程度、不純物含有量はNa 150~300ppmとされているが、本発明者等の検討結果ではFe 50~150ppm、Th 100~350ppb程度であり、更に酸による処理を加えてもFe 5ppm以下、Th 10ppb以下のシリカを得ることは困難であつた。

③しかし、最近水素イオン濃度1.5以下の条件でアルカリ金属ないしアルカリ土類金属の珪酸塩と酸からU/Th以下の石英ガラスを製造する方法が提案された(特開昭59-34632号)。しかしながら、この発明には最も除去が困難となつているThの除去手段については全く開示がなされていない。

ところで酸液中に珪酸アルカリ水溶液を添加してシリカゲルを沈殿させる方法は高純度シリカゲルを製造する手段としては、その逆の添加方法に比べて不純物が若しく少なくなる有利な方法であるが、反応条件の微妙な差異によつてシリカゲルの沈殿性状に著しい差異が認められて分離回収の際の操作に大きな影響があると同時に不純物含有量についてもppmやppbの単位で論ずる場合に、反応条件により著しいバラツキが生じ、洗浄操作では分離し得ない不純物が残留し、再現性にも欠ける。

このように、アルカリ分、U、Thなどの不純物を最少にし、しかもバラツキがなく再現性のある高純度のシリカを珪酸アルカリ水溶液から製造することについていずれも従来の方法には開示がない。

発明が解決しようとする問題点

珪酸アルカリ水溶液から高純度シリカを製造するに当り、シリカ中の不純物としてAlが重要な成分であることが本発明者らの実験により

確認された。

即ち、シリカ中に  $Al$  分が残留する場合、付着または吸着ではなく、シリカ骨格構造中の  $Si$  の一部を  $Al$  で置換する状態で残留するものと推定され、かかる  $Al$  分は単なる水洗または酸洗浄では除去されない。

しかして、この  $Al$  の挙動を追跡すると、他の不純物、例えばアルカリ、 $U$  および  $Th$  との相関性が大きいことがわかり、特にシリカ中の  $Al$  が  $3 ppm$  以下の場合には、 $Th$  もまた  $1 ppm$  以下となる事実を知見した。

このようなことから本発明は、上記の新たな知見に基づいて、硝酸水溶液と珪酸アルカリ水溶液との反応により高純度のシリカを再現性よく工業的に製造することにある。

問題点を解決するための手段および作用

本発明は珪酸アルカリおよび酸との湿式法によるシリカであつて、アルミニウムが  $Al$  として  $3 ppm$  以下であることを特徴とする高純度シリカである。

義を有するものである。

他方、上記高純度シリカは封止剤用充填剤として用いる場合、これを溶融してシリカガラス体とするが含水率が  $0.5-10$  重量%、二次粒子の平均粒子径が  $1-1000 \mu m$  の範囲にあることが好ましい。この理由は含水率について云えば、この範囲外では二次粒子の粉体としての流動性が悪く、例えば、火炎溶融法によつて球状化する場合にトラブルの原因となり、また発泡の原因ともなる。

また、二次粒子の平均半粒子径も上記範囲を越えることは充填剤用原料として不適当になる傾向にあるからである。

かかる高純度シリカは珪酸ナトリウムと硝酸との反応によりシリカを生成させる方法において、硝酸酸性溶液中に珪酸ナトリウム溶液を添加反応させ、かつ反応系の母液組成を  $HNO_3-H_2O$  系で表わした場合、反応終了時における母液組成が第1図および下記の表に示される如く A, B, C 及び D で囲まれた組成領域内と

特開昭61-48421(3)

更に云えば、他の不純物と  $Na$   $10 ppm$  以下、 $U$   $1 ppm$  以下および  $Th$   $1 ppm$  以下の高純度シリカである。

即ち、本発明にかかる高純度シリカにおいて、 $Al$  が  $3 ppm$  以下の場合、殆んど  $U$  および  $Th$  も同時に上記の関係にあり、特に  $Th$  については強い相関関係にある。

これは、本発明者らの興味ある新らしい知見に基づいたものであり、シリカ中の  $Al$  成分を追跡し、その量が  $3 ppm$  以下にあれば極めて高純度のシリカとなつているということである。

かかる高純度シリカは、特に  $Na$ 、 $U$  および  $Th$  等の不純物成分の少い点において、従来電子材料用や高純度シリカガラス用の原料として使用されていた良質の天然珪砂や水晶の純度を上回るものであるため、それらに代つて使用可能であるばかりでなく、より高純度を必要とする高集積度  $IC$  用の封止剤、充填剤など高性能電子材料用にも安定供給が可能となる点で良質のシリカ資源に恵まれぬ我国にとつて画期的な意

なるようにシリカの沈殿を生成させ、次いで該沈殿を分離回収することを中心とすることにより製造できる。

表

各点の組成(重量%)

	$HNO_3$	$NaNO_3$
A	3	3
B	5	0
C	1.4	0
D	10.4	30

本発明の方法で使用する珪酸ナトリウムとしては、モル比  $SiO_2/Na_2O$  が  $1-4$  の市販の珪酸ナトリウム溶液(水ガラス)あるいはそれらに予め何らかの精製処理を施したもの等の何れも使用することができるが、モル比の値が比較的大きいものが反応に必要とする硝酸の量が少くてすむので経済的である。珪酸ナトリウム溶液は水または硝酸ナトリウム水溶液で適宜希釈して使用してもよい。使用濃度は、 $SiO_2$  として  $10$  重量%以上、好ましくは  $25$  重量%以上が

好適である。

一方、本発明の方法で使用する硝酸酸性溶液としては硝酸そのものの水溶液あるいは硝酸ナトリウムを含有する硝酸の水溶液を使用することができる。使用濃度は $\text{HNO}_3$ として、重量%以上、好ましくは10重量%以上が好適である。

かかる原料を用いて、高純度シリカを製造するに当り、本発明にかかる方法では、原料の添加順序および反応系の母液組成、特に反応終了時の母液組成が上記のように特定した状態でシリカの沈殿を生成させることが重要である。

原料の添加順序を本発明とは逆にして硝酸ナトリウム溶液中に硝酸酸性溶液を添加すると硝酸ナトリウム中の各種の不純物が生成シリカの沈殿中にアルミニウムとともに強固に捕捉されるため本発明の目的とする高純度シリカは得られない。

このことは、反応終了時の母液組成が上記組成領域内であつても同様である。

しかしながら、硝酸酸性溶液中へ硝酸ナトリ

る。

つまり、硝酸酸性溶液からシリカを沈殿させる場合に母液組成を上記に特定した範囲の領域で生成させることによりアルミニウム分の不純物量が実質的に最少となり、また後述する洗浄処理により除去できると共に、粒子も適度に凝集した二次粒子の形成により尹過性がよいので、再現性よく高純度のシリカの沈殿を得ることができる。

この詳細な作用については明らかではないが、恐らくは、この領域内ではシリカの骨格構造へアルミナ成分の結合によるアルミノシリケートへの反応が生じ難いために、これに基づく洗浄による分離除去し難い他の不純物、特に $\text{Na}$ や $\text{Th}$ の吸着等も結果的に生じないものと推定される。

なお、反応時の温度は余り重要ではなく常温ないし約70℃の任意の温度で行うことができ、また、反応終了後は暫時熟成撈拌を続けることが望ましい。

ウム溶液を添加する限りにおいては、反応終了時の母液組成であれば反応当初は必ずしも上記組成領域内である必要はない。

本発明の方法において、反応終了時の母液の組成を $[\text{HNO}_3-\text{NaNO}_3-\text{H}_2\text{O}]$ 系の点A, B, C, Dに囲まれた特定の領域内となるような量的割合に限定する理由は本発明者らの実験研究の結果に基くものである。すなわち、図において反応終了時の母液の組成が点A, Dを結ぶ線より外側(左上)となる場合は、 $\text{Al}$ の除去が著しく不十分となるとともに分離できない $\text{Th}$ やシリカ沈殿への $\text{Na}$ の吸着傾向が増大し、点A, Bを結ぶ線の外側(左下)となる場合は多量的水分を含む凝天状のシリカが析出して尹過分離や洗浄が困難で各不純物成分の除去が極めて不十分となる傾向を示し、一方、反応終了時の母液の組成を点C, Dを結ぶ線より外側(右)とする場合は多量の硝酸が必要となるばかりでなく廃液としての反応母液の中和処理に多量のアルカリを必要とするので経済的に著しく不利とな

次いで、シリカの沈殿を常法により母液と分離、洗浄および乾燥した後回収する。

この場合、本発明においては母液分離後のシリカを再び硝酸水溶液にて酸処理することが特に好ましい。

この処理によつてアルミナ成分を $\text{Al}$ として、 $\text{J ppm}$ 以下に信頼性よく保証することができ、この場合に、 $\text{Th}$ は殆んど高い相関性をもつて $\text{J ppm}$ 以下、 $\text{Na}$ も $\text{J ppm}$ 以下となる。

もつとも、シリカの沈殿において $\text{Al}$ が $\text{J ppm}$ 以下のものが回収される場合には酸処理を必ずしも必要とするものではなく、水洗のみでも可能であることは云うまでもない。

かくして、精製した高純度シリカは乾燥または焼成した後回収する。乾燥に当つては、含水率が0.5~2.0重量%の範囲となるように行うことが好ましい。この理由は、流動性のよい粉末となつてその後の使用の際に好適な物性を与えることによる。

実施例

以下実施例にて本発明を更に具体的に説明する。

#### 実施例 1

攪拌器付き反応槽に硝酸水溶液 ( $\text{HNO}_3$  19.3重量%) 228.5g をとり、70℃に加熱し、これに攪拌しながら珪酸ソーダ JIS 3号 ( $\text{Na}_2\text{O}$  9.2重量%,  $\text{SiO}_2$  28.5重量%,  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  モル比 3.20) 2100g を約30分間を要して添加し、この間反応槽の温度を70~90℃に保持した。添加後、反応スラリーを90℃で1時間攪拌して熟成を行つた。このときの母液組成は  $\text{HNO}_3$  5.0重量%,  $\text{NaNO}_3$  11.1重量%であつた。

この反応終了スラリーからシリカの沈殿を過分離し、これを水中にリバルブして洗浄したのち、再びシリカの沈殿を過分離した。

分離したシリカを攪拌器付き酸処理槽にとり、これに水と硝酸を加えてスラリー全量5ℓ、スラリー中の硝酸濃度1Nとなるようにして調整し、攪拌しながらこのシリカスラリーを90℃で3時間加熱して酸処理したのち、スラリーか

表1より明らかなように、シリカ中の Al は 3 ppm 以下であり、U、Th もそれぞれ 1 ppm 以下の低放射性高純度シリカが得られた。

#### 実施例 2

実施例1と同様に硝酸と珪酸ソーダを使用し、低放射性高純度シリカを合成した。反応には  $\text{HNO}_3$  26.4重量%の硝酸溶液 239.9g と、水で希釈して  $\text{SiO}_2$  20重量%に調整した3号珪酸ソーダ ( $\text{Na}_2\text{O}$  6.45重量%,  $\text{SiO}_2$  20.0重量%) 299.4g を用い実施例1と同様の方法で反応を行なつた。反応終了後の母液組成は  $\text{HNO}_3$  5.0重量%, および  $\text{NaNO}_3$  11.1重量%であつた。次いで実施例1と同様の方法でシリカゲルの酸による処理を行なつた。使用した酸の種類と濃度、温度、時間の条件は全て実施例1と同様に操作した。焼成後得られたシリカ中の不純物含有量を表1に併せて示す。表1より明らかなように、シリカ中の Al は 3 ppm 以下であり、U、Th もそれぞれ 1 ppm 以下の低放射性高純度シリカが得られた。

らシリカを過分離し、以下常温により水によるリバルブ洗浄、固液分離、乾燥を行ない、さらに900℃で3時間焼成した。

シリカ中の不純物含量その他を表1に示す。

#### 実施例 3

実施例1と同様に、硝酸と珪酸ソーダを使用して低放射性高純度シリカを合成した。反応には  $\text{HNO}_3$  23.5重量%の硝酸溶液 228.5g と3号珪酸ソーダ ( $\text{Na}_2\text{O}$  9.2重量%,  $\text{SiO}_2$  28.5重量%,  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  モル比 3.20) 2100g を用い、実施例1と同様の方法で反応を行なつた。反応終了後の母液組成は  $\text{HNO}_3$  7.9重量%,  $\text{NaNO}_3$  11.1重量%であつた。次いで、実施例1と同様にして0.5Nの硝酸にて90℃で3時間攪拌して酸処理を行つた。

以下実施例1と同様に常法通りリバルブ水洗、固液分離、乾燥、焼成の工程を経てシリカを得た。シリカ中の不純物含有量その他を表1に併せて示す。

#### 実施例 4

硝酸と珪酸ソーダを使用し、実施例1と同様にして低放射性高純度シリカを合成した。反応には  $\text{HNO}_3$  15.5重量%の硝酸溶液 2900g と3号珪酸ソーダ ( $\text{Na}_2\text{O}$  9.2重量%,  $\text{SiO}_2$  28.5重量%) 1650g を用い、実施例1と同様の方法で反応を行なつた。反応終了後の母液組成は  $\text{HNO}_3$  10.2重量%および  $\text{NaNO}_3$  3.5重量%であつた。次いで、固液分離したシリカを水でリバルブ洗浄してシリカに付着する Na などの不純物を洗い流した。乾燥、焼成を経て得られたシリカ中の不純物は、Na 11.2 ppm、Al 3.7 ppm、U 1 ppm 以下、Th 2.1 ppm であつた。次に焼成前の乾燥シリカ 300g を 5ℓ ビーカーにとり、1N-硝酸 3ℓ を加えて90℃で3時間酸洗浄したのち、固液分離したシリカをリバルブ水洗、固液分離、乾燥、焼成して得られたシリカ中の不純物を分析したところ、Na 1.3 ppm、Al 2.1 ppm、U 1 ppm 以下、Th 1 ppm 以下であつた。これより、反応終了の段階で Al

が J ppm 以上残留した場合でも酸処理で Al を J ppm 以下に除去できる場合は、Th も / ppb 以下に除去できることが明らかである。

#### 比較例 1

実施例 1 と同様に硝酸と珪酸ソーダを使用し、低放射性高純度シリカを合成した。反応には  $\text{HNO}_3$  15.5 重量%の硝酸溶液 273.4 g と J 号珪酸ソーダ ( $\text{Na}_2\text{O}$  9.2 重量%、 $\text{SiO}_2$  28.5 重量%) 219.0 g を用い、実施例 1 と同様の方法で反応を行なった。このときの反応終了後の母液組成は  $\text{HNO}_3$  1.0 重量%および  $\text{NaNO}_3$  12.2 重量%であった。次いで実施例 1 と同様の方法で酸による処理を行なった。使用した酸の種類と濃度、温度と時間等の条件は全て実施例 1 と同様に操作した。焼成後、得られたシリカ中の不純物含有量を表 1 に併せて示す。表 1 より明らかなように反応終了時の母液組成が点 A、B、C、D で囲まれた領域外となる本比較例では U は / ppb 以下になっているが、Al は 13.2 ppm 残留しており、Th も 6.1 ppb 残留することが明らか

である。

#### 比較例 2

比較例 1 より得られた焼成前の乾燥シリカ 30 g を 5 L ビーカーにとり、1 N 硝酸 J 4 を加えて 70℃ で 2 時間酸処理したのち、固液分離したシリカをリバルブ水洗、固液分離、乾燥、焼成した。得られたシリカ中の不純物を分析したところ、Na 0.9 ppm、Al 11.8 ppm、U / ppb 以下 Th 5.4 ppb であった。この結果より、反応終了時の母液組成が点 A、B、C、D で囲まれた領域外となる本比較例ではシリカの酸洗浄をくり返した場合でも Al がシリカ中に J ppm 以上残留し、Th も / ppb 以上残留しており、目的とする低放射性高純度シリカは得られないことが明らかである。

#### 比較例 3

攪拌器付き反応槽に、 $\text{HNO}_3$  19.2 重量%の硝酸溶液 274.5 g をとり、70℃ に加温した。攪拌しながら、JIS J 号珪酸ソーダ ( $\text{Na}_2\text{O}$  9.2 重量%、 $\text{SiO}_2$  28.5 重量%) 271.5 g を約 20

分間で添加した。添加終了時のスラリーの pH は 0.5 であった(なお、このときの反応終了母液中の  $\text{HNO}_3$  濃度は 0.5 重量%、 $\text{NaNO}_3$  濃度は 14.6 重量%であり、図の A、D 線の外側の組成であった)。珪酸ソーダ添加終了後、反応終了スラリーを 70℃ で 1 時間攪拌して熟成を行なった。以下実施例 1 と同様の方法により固液分離、酸による洗浄、水によるリバルブ洗浄、乾燥を行なったのち、シリカの一部を 700℃ で 2 時間焼成した。得られたシリカ中の不純物を表 1 に併せて示す。表 1 より、硝酸溶液に珪酸を添加する反応において、反応終了スラリーの pH が 0.5 になるまで珪酸を添加した場合は、得られたシリカ中の Al が J ppm 以上残留し、また Th も / ppb 以上残留することが明らかである。

表 1

反 応	珪酸ソーダの $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ モル比	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2
	珪酸ソーダの濃度 ( $\text{SiO}_2$ %)	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2
反 応	反応終了時の母液組成 ( $\text{HNO}_3$ %)	28.5	28.5	20.0	28.5	28.5	28.5
	反応終了時の母液組成 ( $\text{NaNO}_3$ %)	5.0	7.9	5.0	10.2	1.0	0.5
	反応終了時の母液組成 (領域 ABCD との関係)	11.1	11.1	11.1	3.3	12.3	14.6
洗 浄	酸の種類	$\text{HNO}_3$	$\text{HNO}_3$	$\text{HNO}_3$	$\text{HNO}_3$	領域外	領域外
	濃度 (M)	1	0.5	1	1	$\text{HNO}_3$	$\text{HNO}_3$
	温度と時間	10℃, 3 hr	10℃, 3 hr	10℃, 3 hr	10℃, 3 hr	10℃, 3 hr	10℃, 3 hr
不 純 物	Na (ppm)	2.3	2.6	5.1	1.3	2.3	2.8
	Al (ppm)	2.1	1.8	0.9	2.1	13.3	5.5
	U (ppb)	<1	<0.8	<1	<1	<1	<1
	Th (ppb)	<1	<1	<0.9	<1	4.1	*

## 発明効果

本発明の製造方法によれば、従来珪酸アルカリと酸との反応では得られていない次の諸効果が達成される。

- (1) 不純物含有量が U、Th とともに 1 ppb 以下 Na 10 ppm 以下、Al 3 ppm 以下という極めて高純度のシリカが得られる。
- (2) 析出するシリカ沈殿は含水率が低く濾過性もよく、分離や洗浄が容易である。
- (3) 常に酸性域での反応ではあるが、必ずしも大過剰の硝酸の使用を必要とせず経済的にも有利である。
- (4) 本発明にかかる高純度シリカにおいて不純物は実質的に Al を測定し追跡して Al を 3 ppm にすれば他の不純物も実質的に存在しないことがわかるので Al をパラメーターとして扱えることに意義がある。

## \* 図面の簡単な説明

図は珪酸ナトリウムと硝酸との反応における反応終了時の母液の組成を  $\text{HNO}_3$ - $\text{NaNO}_3$ - $\text{H}_2\text{O}$  系

で表わしたものであり、点 A、B、C 及び D で囲まれた母液組成における高純度シリカが本発明の方法において高純度シリカの生成を表わす。

特許出願人 日本化学工業株式会社

代理人 曾我道照

